

## Untersuchungen über die Kettenbereitung aus Aceton.

Von Dipl.-Ing. J. Al,

Laboratorium der N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij in Amsterdam.

(Eingeg. 28. April 1932.)

Obwohl viele Verbindungen<sup>1)</sup> bei höheren Temperaturen geringere oder größere Mengen Ketten abspalten, kommen die meisten dieser Stoffe für eine praktische Darstellungsweise nicht in Betracht.

Die geeignetsten Ausgangsmaterialien sind Aceton oder Essigsäureanhydrid. Da Ketten bei der Synthese von Essigsäureanhydrid technische Anwendung findet, wurde von einer Bereitung von Ketten aus Essigsäureanhydrid Abstand genommen und nur die Zersetzung von Aceton in Ketten und Methan einer näheren Untersuchung unterzogen.

Die erste Veröffentlichung über Kettenbildung findet man bei Schmidlin und Bergmans<sup>2)</sup>; diese Autoren beschreiben die Zersetzung von Aceton bei Temperaturen zwischen 500 bis 600°.

Viele Angaben über die Darstellung von Ketten sind in der Patentliteratur niedergelegt, vornehmlich was die beste Reaktionstemperatur und die Katalysatoren betrifft. Trotz der vielen katalytischen Stoffe, die genannt werden, findet man überall den Temperaturbereich von 600 bis 700° als das günstigste Gebiet für die Durchführung der Reaktion angegeben.

In der britischen Patentschrift 237 573 (1924) der Ketoid Co., sowie in der amerikanischen 1 602 699 (1926) werden als Katalysatoren Metallsulfate genannt, die sich bei 635° nicht zersetzen. E. Berl (Deutsche Patentschrift 536 423, 1930) verwendet Oxyde von V, Ce, Th, W und Al; auch wird als Katalysator Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub> genannt. Die Patentschrift erwähnt 680° als geeignetste Reaktionstemperatur.

## Zweck und Aufbau der Versuche.

Zweck der Untersuchung war, den Einfluß festzustellen, welchen eine Quarzfällung des Reaktionsraumes auf die Kettenbildung ausübt. Zum Vergleich wurden außerdem einige Versuche mit Bimsstein mit und ohne Katalysator angestellt.

<sup>1)</sup> Hurd, The pyrolysis of carbon compounds, S. 586. Staudinger u. Kupfer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 503 [1912]. Hurd, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2095 [1923]. Hurd und Rocour, ebenda 45, 2167 [1923].

<sup>2)</sup> Schmidlin u. Bergmans, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2821 [1910].

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde Aceton in flüssigem Zustand mit einer bestimmten Geschwindigkeit (s. Tabelle) in eine auf etwa 150° erhitzte Quarzröhre eingeführt. In diesem Vorerhitzer verdampfte das Aceton und es wurde nun in einem zweiten Ofen, dem eigentlichen Reaktionsofen, auf die gewünschte Temperatur gebracht. In der Quarzröhre war am Ende des erhitzten Reaktionsraumes eine Messingspirale angebracht, durch welche kaltes Wasser strömte, um eine rasche Abkühlung der aus dem Ofen kommenden Gasmischung zu bewirken. Dieses Verfahren hatte den Vorteil, daß das Aceton nur während kurzer Zeit die Reaktionstemperatur behielt.

Um nun zu vermeiden, daß eine rasche Polymerisation des Ketens, welche in erster Linie zur Bildung von Diketocyclobutan führt, die Ausbeute ungünstig beeinflusst, wurden die Gase sofort nach Verlassen des Ofens mit kaltem Wasser gewaschen, wobei fast alles Ketten in Essigsäure übergeführt wird, und darauf durch Waschflaschen mit Anilin geleitet, um die letzten Spuren von Ketten in Form von Acetanilid zu binden. Nach Verlassen der Anilinwaschflaschen wurde das Gas durch einen Gasometer geleitet und darauf in einem Gasbehälter aufgefangen. Nach Ablauf des Versuches wurde ein Muster aus dem Gasbehälter analysiert.

Das Reaktionsrohr aus durchsichtigem Quarz hatte eine lichte Weite von 25 mm, die erhitzte Länge betrug 80 cm, während die Länge des im Reaktionsraum hineinragenden Pyrometerrohres 55 cm betrug. Der Außendurchmesser des aus Porzellan bestehenden Pyrometerrohres betrug 8 mm. Die Temperaturmessung fand mit einem Chromel-Alumel<sup>3)</sup>-Thermoelement statt, welches mit Benzophenon, Schwefel und Antimon geeicht war.

Bei einigen Versuchen wurde die Temperaturverteilung im Reaktionsrohr gemessen. Wie die umstehende Tabelle angibt, lagen die Temperaturmeßstellen in Entfernungen von je 5 cm voneinander, während jedesmal die Entfernung zwischen der Eintrittsstelle der Dampfmischung und dem Ende des Pyrometerrohres mit angegeben wurde. Die Schwankungen in der Temperatur betrugen während der Dauer eines Versuches etwa 8°.

Das Füllmaterial (Quarzsplitter sowie Bimsstein) wurde in einer Korngröße von 2 bis 4 mm angewendet. Bei jedem Versuch wurde 240 cm<sup>3</sup>, gemessen in einem Meßzylinder, in die Reaktionsröhre gebracht. Die Überziehung des Bimssteins mit einer Schicht Vanadiumoxyd wurde durch Einbringen des Bimssteins in eine Lösung von Ammoniumvanadat und Eindampfen der Lösung bewerkstelligt. Der Bimsstein wurde bei 120° getrocknet, gesiebt und schließlich in den Ofen gebracht. Nach einer Vorerhitzung auf etwa 500°, wobei das Ammoniak ausgetrieben wurde, fing man den Versuch bei der ge-

<sup>3)</sup> Diese beiden Nickellegierungen werden von der Hoskins Manuf. Comp. hergestellt.

Kettenbildung bei verschiedenen Temperaturen, Einführungsgeschwindigkeiten und Füllungen bei den Versuchen mit einer Quarzröhre.

Versuch Nr.	Füllung des Reaktionsrohres	cm <sup>3</sup> Aceton p. Min. durchgeführt	Total Aceton in g durchgeführt	Menge des gebildeten Gases l	Zusammensetzung des Gases in Vol. %					Gebildetes Ketten g	Temp. (max.) °C.	Ausbeute in % der Acetonumsetzung	Ketten in g pro 1000g durchgeführtes Aceton	Aceton zersetzt %	Ketten p. l Katalysator Raum p. Stunde in g
					CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> n	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>						
10	Quarzsplitter . . .	10	1955	89,7	0,6	4,5	12,3	1,6	81,0	116	675	87	59,4	9,4	121
11	desgl. . . . .	10	1915	93,0	0,6	4,7	13,5	1,9	79,3	130,6	675	89	68,2	10,6	136
12	Bimsstein . . .	10	1907	25,9	0,6	3,2	12,2	2,6	81,4	34,7	675	89	18,2	2,8	36,4
13	Quarzsplitter . . .	12,5	2396	134,7	0,5	4,5	13,6	1,1	80,3	184,3	690	85	76,8	12,5	192
14	Bimsstein . . .	12,5	3579	91,1	0,4	3,7	14,4	0,3	81,4	120,7	690	82	33,7	5,7	83,8
15	Bimsstein . . .	12,5	2393	180,1	0,6	5,3	16,4	2,4	75,3	231,2	670	84	96,7	16,0	241
16	+ V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	12,5	1792	137,2	1,4	4,6	16,6	0,6	76,8	172,9	670	85	96,3	15,7	240

Temperaturverlauf im Quarzrohr — Entfernung in Zentimeter zwischen Eintrittsstelle und Ende des Pyrometers.

	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
Versuch 10	472° C	515° C	548° C	586° C	612° C	635° C	655° C	675° C	665° C	645° C	615° C	472° C
Versuch 13	484° C	527° C	576° C	600° C	645° C	674° C	686° C	690° C	683° C	670° C	595° C	244° C

In anderen Fällen war die Temperaturverteilung analog.

wünschten Reaktionstemperatur an. Pro Füllung wurde in dieser Weise 8 g Ammoniumvanadat verwendet. Der Bimsstein wurde in allen Fällen im voraus durch Extraktion mit Königswasser und nachträgliche Waschung mit destilliertem Wasser bis zum Nachlassen der Chlorreaktion gereinigt.

#### Zusammenfassung.

Bei der Darstellung von Keten aus Aceton bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 675 bis 690° zeigt

sich, daß Ausbeuten von etwa 90% an Keten, berechnet auf zersetztes Aceton, erzielt werden können.

Beim Vergleich der Ausbeuten sieht man, daß Verwendung von Quarzsplintern als Füllung erhöhte Kettenbildung verursacht. Aus der Tabelle geht hervor, daß der Quarz als Füllmaterial dem Bimsstein vorzuziehen ist, während mit Vanadiumoxyd bedeckter Bimsstein eine höhere Ausbeute gibt als Quarz. [A. 41.]

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XIX. Automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie durch Wärmeleitfähigkeitsmessung.

Von Dr. FR. LIENEWEG, Berlin-Siemensstadt.

Aus dem Wärmelaboratorium des Wernerwerks M der Siemens & Halske A.-G. und dem Laboratorium der elektrischen Abteilung der W. C. Heraeus G. m. b. H.

(Eingeg. 11. April 1932.)

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 33, S. 535.)

Die Wasserstoffbestimmung im Wassergas (I. G.) bzw. Kokereigas (Linde) ist nach der Leitfähigkeitsmethode durchzuführen, da vorhandene Beimengungen wie Kohlensäure, Methan und Kohlenoxyd die Genauigkeit der Wasserstoffanzeige nicht wesentlich beeinflussen. Eine Änderung des Methan- bzw. Kohlensäuregehaltes um 1% entspricht einer Wasserstoff-Fehlangezeigt von nur  $\frac{1}{7}\%$ , da die Wärmeleitfähigkeiten gegenüber Luft sich wie 1:7 verhalten. Kohlenoxyd hat dieselbe Leitfähigkeit wie Luft, so daß eine Änderung des Kohlenoxydgehaltes ganz ohne Einfluß auf die Wasserstoffbestimmung ist. Die Kohlensäure- und Methankonzentration schwankt im Wasser- und Kokereigas nur um wenige Prozente. Die hierdurch hervorgerufenen Fehler bleiben deshalb immer unter  $\pm 0,5\%$  Wasserstoff. Mit dieser Genauigkeit kann deshalb eine Wassergas- bzw. eine Kokereigasanalyse immer durchgeführt werden. Erscheint diese zunächst auch als gering, so ist doch zu beachten, daß auch rein chemische Methoden bei betriebsmäßig durchgeführter Analyse diese Genauigkeit im Durchschnitt nicht erreichen. Eingehende Versuche haben ergeben, daß die mittels der Wärmeleitfähigkeitsmethode vorgenommene Wasserstoffbestimmung durchaus zuverlässig arbeitet.

Wird bei der Wassergas- bzw. Kokereigasanalyse als Vergleichsgas Knallgas oder eine Mischung von Wasserstoff-Stickstoff mit einer entsprechenden Leitfähigkeit benutzt, so ist die Kontrolle des Generatorgases auf seinen Wasserstoffgehalt mit Luft als Vergleichsgas durchführbar. Der Gehalt an Methan und Kohlensäure, der im Vergleich zu Wasserstoff nur von geringem Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeitsänderung ist, bedingt bei wasserstofffreiem Gas eine Differenz seines Leitvermögens gegenüber Luft. Aus dem bekannten mittleren Kohlensäure- und Methangehalt läßt sich die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz gegenüber Luft, ausgedrückt in Prozent Wasserstoff, berechnen. Man kann nun den Skalenanfang mit 0% Wasserstoffgehalt im Generatorgas zusammenlegen, wenn man mit dem am Meßgerät vorgesehenen Nullpunktschieber K (Abb. 1a) das Brückengleichgewicht um den so berechneten Wasserstoffgehalt in der diesem entgegengesetzten Richtung verschiebt.

Die Kenntnis des Wasserstoffgehaltes ist für die Bedienung von Generatoren erforderlich, weil ihr Nutzeffekt außer von dem Kohlensäuregehalt wesentlich von dem Wasserstoffgehalt der Gase abhängt. In Abb. 6 ist dieser Zusammenhang veranschaulicht<sup>12)</sup>. Die strichpunktieren Linien begrenzen den Bereich, in dem die Gaszusammensetzung im Generatorbetrieb schwankt.

Für die Verwendung von Kokereigas zur Synthese ist auch sein Sauerstoffgehalt zu bestimmen.

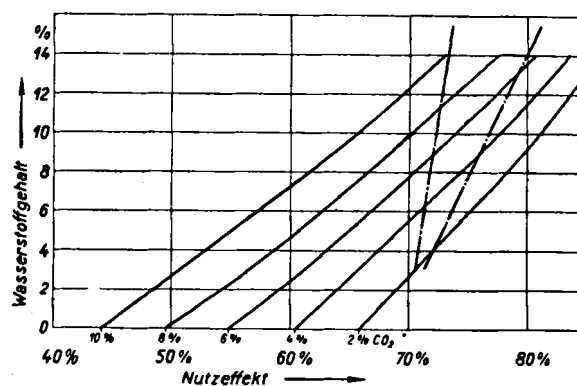


Abb. 6. Nutzeffekt eines Generators in Abhängigkeit vom Wasserstoff- und Kohlensäuregehalt der Gase.

Der Sauerstoffgehalt muß möglichst klein sein, damit ein reines Synthesengemisch erhalten wird. Er wird nach dem Differenzmeßverfahren bestimmt, indem der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Kokereigases verbrannt wird.

Der bei beiden Darstellungsmethoden erforderliche Stickstoffzusatz (flüssig oder gasförmig) zum Gas, durch den das richtige Stickstoffwasserstoffverhältnis eingestellt wird, muß in möglichst reiner Form zugegeben werden. Er ist deshalb auf seinen Sauerstoffgehalt hin zu untersuchen. Die Messung auf Grund der Wärmeleitfähigkeitsunterschiede von Sauerstoff und Stickstoff kann durchgeführt werden, wenn die Betriebsstromstärke der Brückenordnung so groß gewählt wird, daß im Galvanometerzweig der Brücke selbst bei den gerin-

<sup>12)</sup> Nach Terres, Gas- u. Wasserfach 1928, Heft 50, S. 1205, berechnet.